

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-154955

⑤Int. Cl.³
C 07 D 209/86
// G 03 G 5/06

識別記号
102

府内整理番号
7242-4C
7265-2H

⑬公開 昭和55年(1980)12月2日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

④新規なヒドラゾン化合物及びその製造法

②特願 昭54-64119
②出願 昭54(1979)5月24日
②発明者 酒井清
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内
②発明者 佐佐木正臣
東京都大田区中馬込1丁目3番

6号株式会社リコー内
②発明者 简井恭治
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内
②出願人 株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号
④代理人 弁理士 小松秀岳

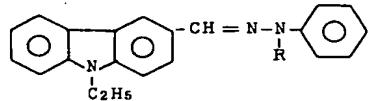
明細書

1. 発明の名称

新規なヒドラゾン化合物及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式

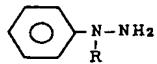


[但し、Rはメチル基、フェニル基、ベンジル基を表わす]

で示されるヒドラゾン化合物。

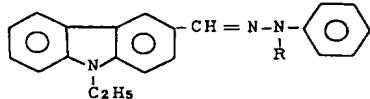
(2) 式

で示される9-エチルカルバゾール-3-アルデヒドと、一般式



[但し、Rはメチル基、フェニル基、ベンジル基を表わす]

で示される1-置換フェニルヒドラジンとを反応させることを特徴とする一般式



[但し、Rはメチル基、フェニル基、ベンジル基を表わす]

で示されるヒドラゾン化合物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なヒドラゾン化合物及びその製造法に関する。

従来、電子写真法において用いられる感光体として、導電性支持体上に、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機光導電性材料を被覆した無機感光体がある。電子写真法とは一般に、光導電性の感光体をまず暗所で、例えばコロナ放電によって帯電せしめ、次いで像露光を施し露光部の電荷を選択的に逸散せしめ、非露光部に静電潜像を残し、更にこの潜像をトナーと呼ばれている染料、顔料などの着色材と、高分子化合物等の結合剤とより成る検電微粒子などを用いた現像手段で可視化して画像を形成す

る画像形成法の一つである。このような電子写真法において用いられる感光体に要求される基本的な特性としては、(1)暗所で適当な電位に帯電できること、(2)暗所における電荷の保持性が良好なこと、即ち、暗減衰速度が小さいこと、(3)光照射によって速やかに電荷を逸散せしめうこと、即ち光減衰速度が大きく光感度大であることとの他、機械的強度、加工性等が優れていることが挙げられる。

前記従来の無機感光体は、いくつかの長所を持っている反面、さまざまな欠点をも有している。例えば、現在広く用いられているセレン感光体は、前記(1)～(3)の条件についてはかなりの程度まで満足するものの、製造する条件がむずかしく、製造コストが高くつくこと、可塑性が低く種々の形状に加工することが困難なこと、熱や機械的な衝撃に弱く、取扱いに注意を要することなどの欠点も同時に有している。硫化カドミウムや酸化亜鉛は、一般に樹脂結合剤に分散して使用するが、特に平滑性、硬度、引張強

(3)

要求を充分に満足するものではない。一般に電子写真用感光体の特性は、用いる材料、製造方法等により大いに左右されるが、とりわけ光導電性材料に負うところが大きい。そのため従来より光導電性材料の研究は盛んに行なわれており、前述の無機及び有機の光導電性材料の他、最近、光吸收により速やかに電荷担体を発生する物質（以後、電荷発生物質という）と、発生した電荷を受け入れこれを移動する物質（以後、電荷移動物質という）との組合せ使用により光感度の優れた光導電性材料が研究・開発されているが、いまだ充分満足する材料が得られていない。

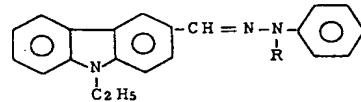
本発明の目的は、前記従来の欠点を解決した導電性材料を提供することであり、更にはその製造法を提供することである。より詳しくは、種々の電荷発生物質と共に用いることができる電荷移動物質として極めて有用な新規なヒドラゾン化合物並びにその製造法を提供することにある。

度、耐摩擦性などの機械的特性に劣るため、そのままでは反復使用ができず、例えば保護層等を設ける必要が生じ、複雑化する欠点がある。

近年、これら無機感光体の欠点を排除するために種々の有機光導電性材料を用いた有機電子写真用感光体が研究・開発され、実用に供されている。例えば、支持体上に、ポリ-N-ビニルカルバゾールと2,4,7-トリニトロフルオレン-9-オンを含有する感光層を設けた感光体（米国特許第3,484,237号公報参照）、ピリリウム塩系色素で増感したポリ-N-ビニルカルバゾール含有の感光層を設けた感光体（特公昭48-25658号公報参照）、有機顔料を主成分とする感光層を設けた感光体（特開昭47-37543号公報参照）、染料と樹脂とからなる共晶錯体を主成分とする感光層を設けた感光体（特開昭47-10735号公報参照）などが挙げられる。これらの有機感光体は、前記無機感光体の機械的特性及び加工性をある程度までは改善したものの、概して光感度が低く電子写真用感光体としての

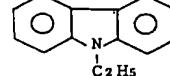
(4)

即ち、本発明の第1の目的は

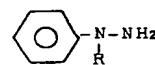


[但し、Rはメチル基、フェニル基、ベンジル基を表わす]

で示されるヒドラゾン化合物を提供することであり、他の目的は式CC1=CC=C2C=C1N(C)C=C2C=Oで示さ



れる9-エチルカルバゾール-3-アルデヒドと、一般式



[但し、Rは前記に同じ]

で示される1-置換フェニルヒドラジンとを反応させることにより前記新規ヒドラゾン化合物の製造法を提供することにある。

本発明を更に具体的に説明する為に、本発明実施態様を述べると、本発明の前記ヒドラゾン化合物は、常温において無色又は淡黄色の結晶

(5)

(6)

体であり、前記アルデヒドと、前記ヒドラジンとを等ヒル比で適当な有機溶剤中で反応せしめることにより容易に得られる。この脱水縮合反応は、一般に知られている様に酸を添加することにより促進することができ、この様な酸触媒として、塩酸、希硫酸などの無機酸、及び酢酸のような有機酸が用いられる。反応溶媒として用いられる有機溶剤としては、前記反応系が溶解するものであれば、ほとんどの有機溶剤が使用可能であり、メタノール、エタノールなどの低級アルコール、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類、N,N-ジメチルホルムアミド、酢酸などが挙げられる。反応温度は用いる反応溶媒によって異なるが、反応系の溶解性がよいN,N-ジメチルホルムアミドなどを用いる場合には、室温で反応は進行するが、反応系が室温で難溶なエタノールなどを用いる場合には、加熱還流することが望ましい。いずれの場合も反応は1~5時間

(7)

を主成分とする電荷発生層5と、ヒドラゾン化合物を含む電荷移動層6からなる感光層2'を設けたものである。

以下実施例を示す。

実施例1

9-エチルカルバゾール-8-アルデヒド22.8g(0.1モル)をN,N-ジメチルホルムアミド100mlに溶解し、これに1規定の塩酸5mlを加え、攪拌しつつ、1-メチル-1-フェニルヒドラゾン13.4g(0.11モル)を30分を要して滴下した。室温でさらに1時間攪拌した後、メタノール50ml及び水50mlを加え析出する沈殿を汎取、乾燥した後、酢酸エチル/エタノールから再結晶し、目的物を得た。得られたヒドラゾン化合物の構造式、収率、融点、元素分析値は表1に示す通りであり、赤外吸収スペクトルは第4図に示した。

実施例2-3

9-エチルカルバゾール-8-アルデヒドと、
1-フェニルメチル-1-フェニルヒドラゾン-401-

で終了する。反応の結果得られた縮合生成物が結晶として析出する場合には、そのまま汎取し、生成物が析出しない時は、希釈剤を用いて析出せしめてから汎取する。汎取された生成物を更に適当な溶剤を用いて再結晶することにより、純粋なヒドラゾン化合物が得られる。

本発明により得られた新規なヒドラゾン化合物は、前述のように電子写真感光体の電荷移動物質として極めて有用であって、種々の電荷発生物質と共に優れた光導電性材料として使用することができる。例えば第1図~第3図は本発明の化合物、即ち新規なヒドラゾン化合物を用いた感光体であって、第1図の感光体は、導電性支持体1の上にヒドラゾン化合物、増感染料及び樹脂結合剤よりなる感光層2を設けたものである。第2図の感光体は、導電性支持体1の上に電荷発生物質3を、ヒドラゾン化合物と結合剤からなる電荷移動媒体4の中に分散せしめた感光層2'を設けたものである。また第3図の感光体は導電性支持体1の上に電荷発生物質3

(8)

又は1,1-ジフェニルヒドラジンとをそれぞれ0.1モルずつ用い実施例1と同様に縮合反応を起し、ヒドラゾン化合物を生成した。得られたヒドラゾン化合物の構造式、収率、融点元素分析値は表1に示す通りであり、赤外吸収スペクトルは第5図及び第6図に示した。

応用例

4',4''-ビス(2-ヒドロキシ-3-フェニルカルバモイル-1-ナフチルアゾ)-1,4-ステリルベンゼン3重量部、ポリエステル樹脂(商品名、ポリエステルアドヒーシブ49000:デュボン社製)1重量部、及びテトラヒドロフラン96重量部をポールミル中で粉碎、混合して得た分散液をアルミニウムを蒸着したポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、80°Cの乾燥器中で5分間乾燥して厚さ約1μの電荷発生層を形成せしめた。次いで、実施例1で製造されたヒドラゾン化合物1重量部、ポリカーボネート樹脂1重量部及びテトラヒドロフラン8重量部からなる溶液を前記電荷発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、100°Cで10分間乾燥し、厚さ約10μの電荷移動層を形成した。この感光体について、市販の静電複写紙試験装置を用いて、-6KVのコロナ放電を20秒間行なって負に帯電せしめた後、20秒間暗所に放置し、その時の表面電位V_{po}(V)を測定

表 1

実施例 No.	ヒドラゾン化合物	融点 (再結晶溶媒)	吸率	元素分析値			赤外線吸収スペクトル 吸収強度 計算値	第4図	第5図	第6図
				C	H	N				
1	<chem>*c1ccc(cc1)-c2ccccc2N=C(C)c3ccccc3</chem>	128.0~30.0°C 酢酸エチル/ エタノール	76.5%	80.93	8.069	6.47	6.48	1.284	8.367	8.388
2	<chem>*c1ccc(cc1)-c2ccccc2N=C(C)c3ccccc3C</chem>	178.0~80.0°C (n-ブタノール)	75.6%						N 1.008	10.41
3	<chem>*c1ccc(cc1)-c2ccccc2N=C(C)c3ccccc3C</chem>	160.5~25°C (n-ブタノール)	74.5%						C 8.322	8.325
									H 5.89	5.96
									N 1.069	10.79

01

し、次いで、タンクステンランプによって、その表面が照度20ルックスになるようにして光照射し、その表面電位がV_{po}の1/2になるまでの時間(秒)を求め、半減露光量E_{1/2}(ルックス・秒)を得た。その結果は、V_{po}=-847V、E_{1/2}=2.0ルックス・秒であり、暗所における電荷の保持性、光感度がともに大であった。

4. 図面の簡単な説明

第1図～第4図は本発明の新規なヒドラゾン化合物を用いた電子写真用感光体の厚さ方向に拡大した断面図である。

1…導電性支持体、2,2',2''…感光層、3…電荷発生物質、4…電荷移動媒体、5…電荷発生層、6…電荷移動層

第4～第6図は本発明の新規なヒドラゾン化合物の赤外線吸収スペクトルである。

特許出願人 株式会社リコー

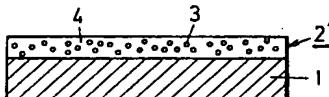
代理人 弁理士 小松秀岳

02

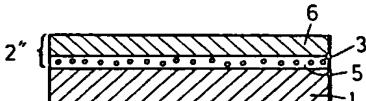
第1図



第2図

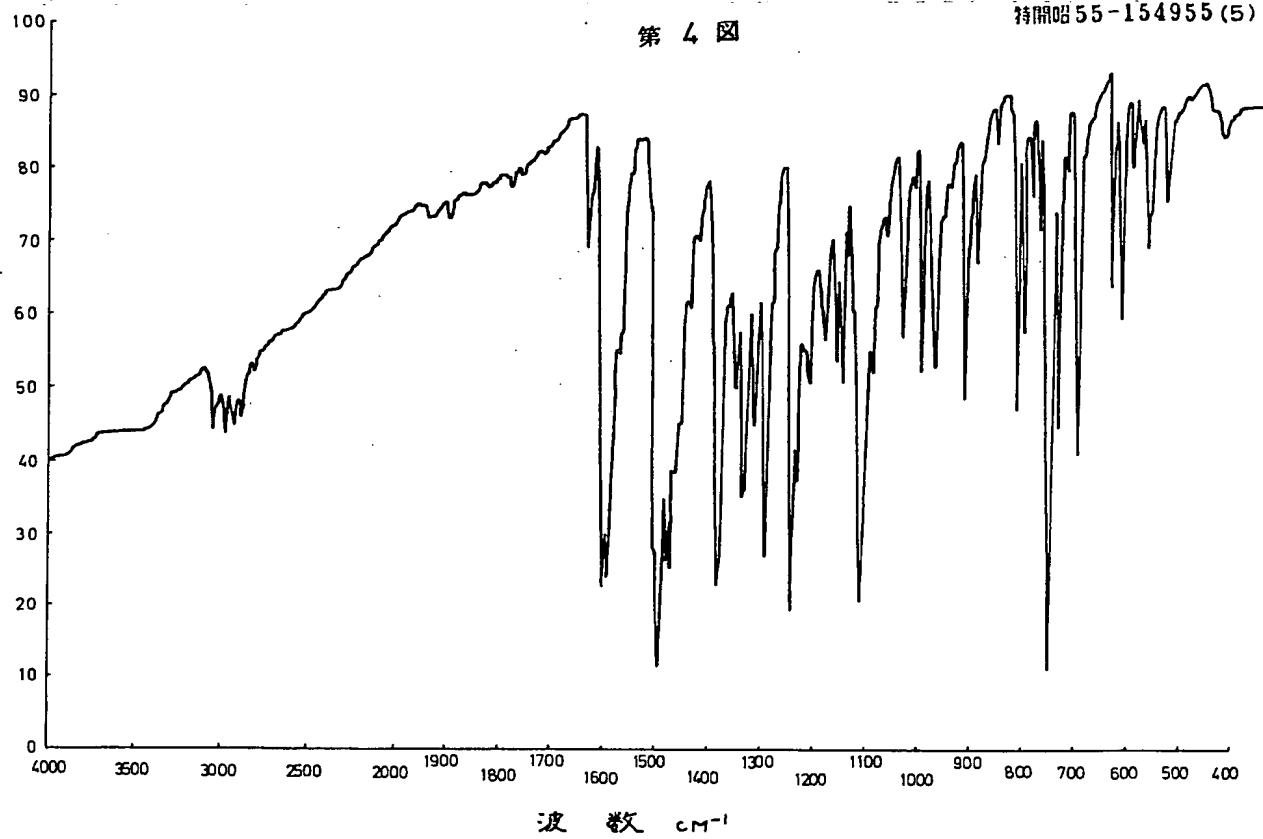


第3図



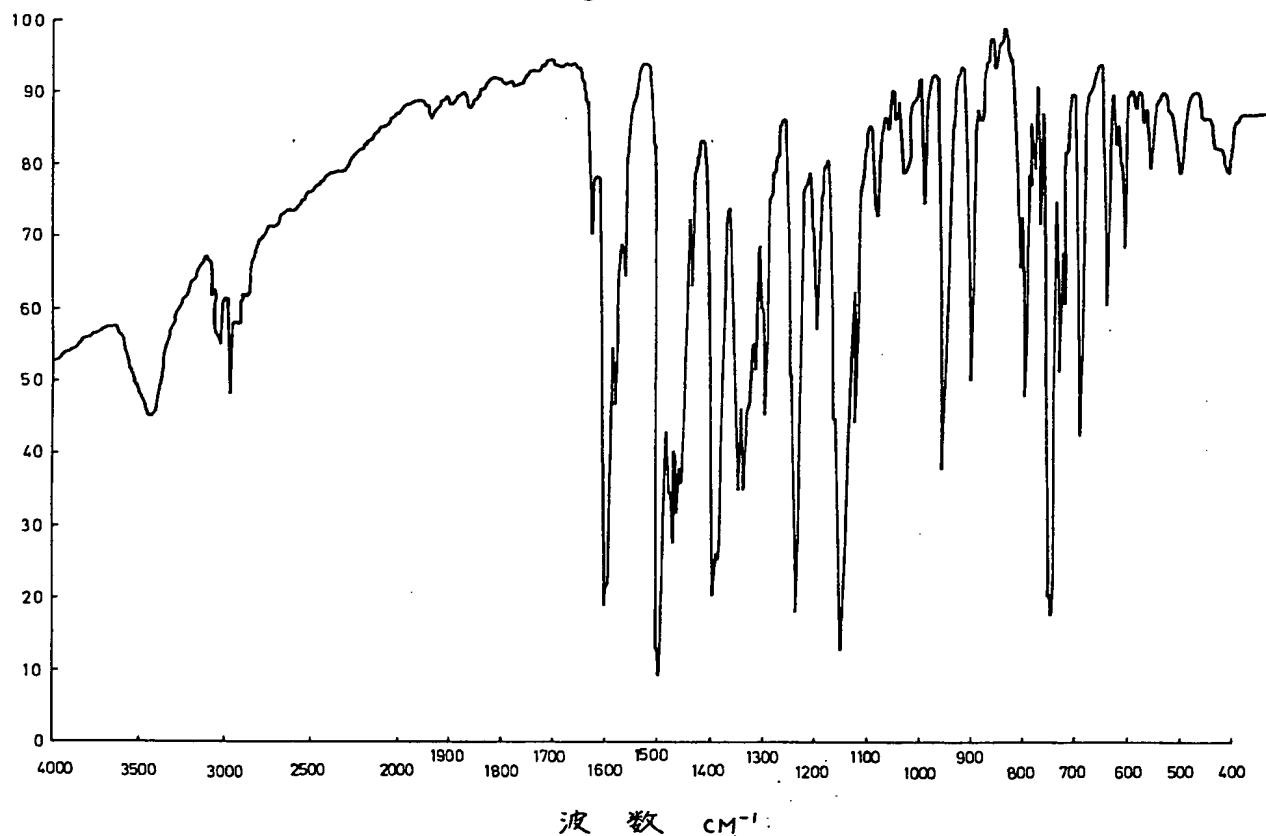
特開昭55-154955(5)

第4図



波数 cm^{-1}

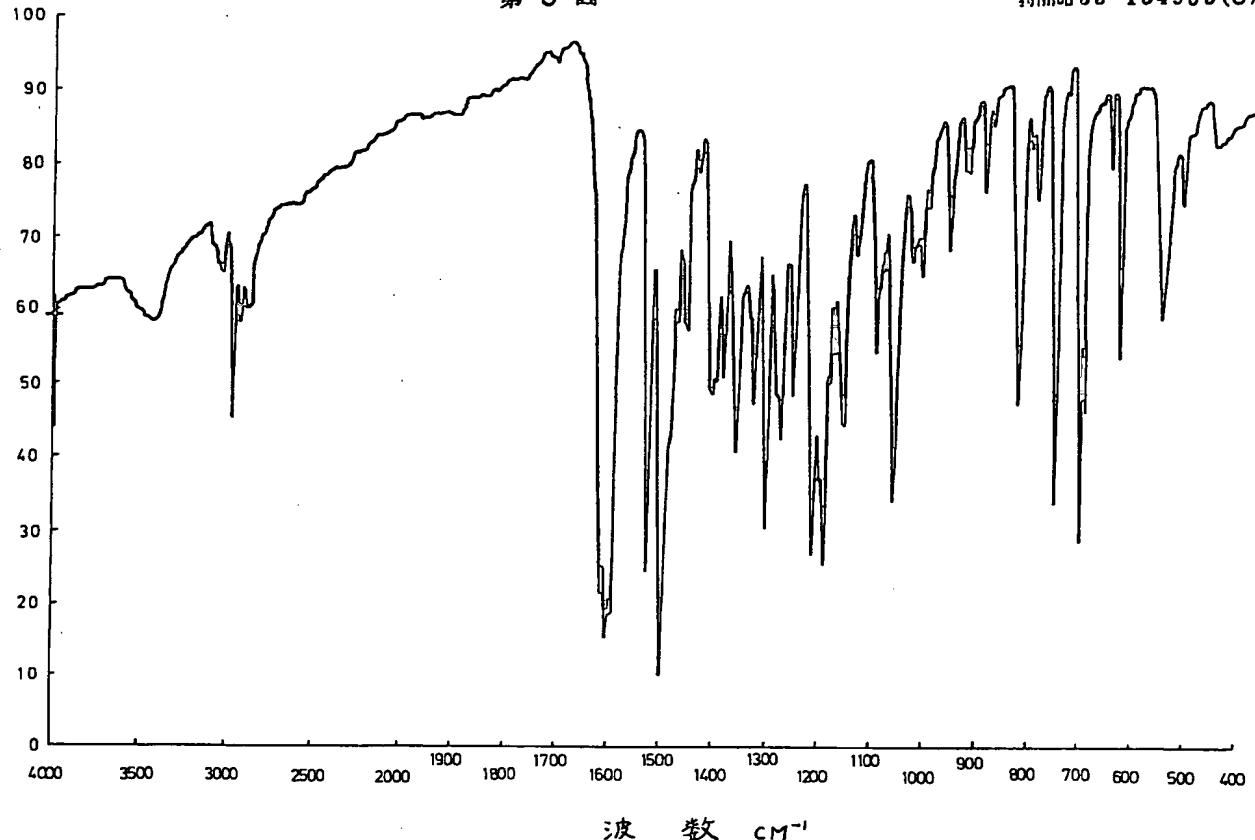
第5図



波数 cm^{-1}

第6図

特開昭55-154955(6)



手 続 補 正 書 (自 発)

昭和54年6月25日

特許庁長官 川原能雄 殿

1. 事件の表示

昭和54年特許第64119号

2. 発明の名称 新規なヒドラゾン化合物及びその製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所

氏名(名称) (674) 株式会社リコー

4. 代理人 〒107 電582-7211内線22

住所 東京都港区赤坂4丁目13番5号

赤坂オフィスハイツ

氏名 (7899) 弁理士 小松秀岳

5. 補正命令の日付

-

6. 補正により増加する発明の数

-

7. 補正の対象

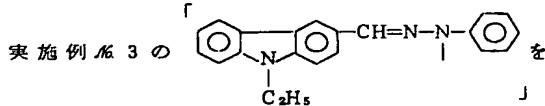
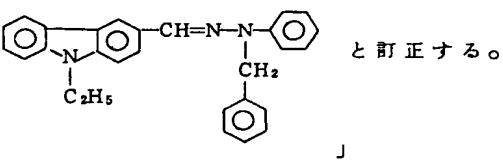
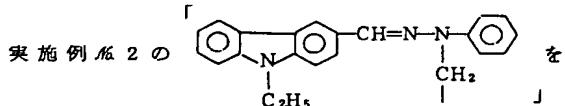
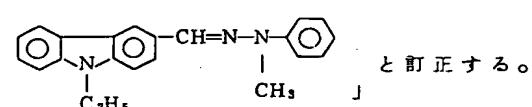
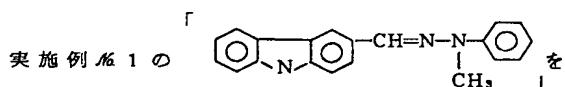
明細書中、発明の詳細な記述

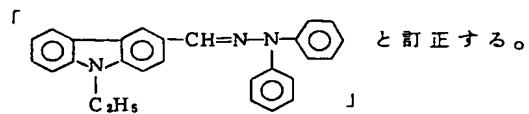
54.6.25

出願第二類

8. 補正の内容

(1) 明細書第11頁の表1中、「ヒドラゾン化合物」の欄を下記のとおり訂正する。





(3)